

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of :

Stephane BERTHOLIN et al.

Serial No. : Unassigned

Filed : March 22, 2004

For : DEVICE AND METHOD FOR CONNECTION WITH RELATIVE AND  
CONTROLLED SEALING BETWEEN A PIPE AND A CERAMIC TUBE

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),  
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

<b>COUNTRY</b>	<b>APPLICATION NO.</b>	<b>FILING DATE</b>
FRANCE	03/03.444	March 20, 2003

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is  
hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to  
facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,

  
I. William Millen, Reg. No. 19,544  
Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO  
& BRANIGAN, P.C.  
Arlington Courthouse Plaza 1  
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400  
Arlington, Virginia 22201  
Telephone: (703) 243-6333  
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-2131

Date: March 22, 2004  
K:\PET\2131\Submission of Priority Documents.doc

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11354\*02

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

**BR1**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010201

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <u>20/03/2003</u> LIEU <u>99</u> N° D'ENREGISTREMENT <b>0303444</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>20 MARS 2003</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 Avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) JPN/MB/ 03/0025			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  DISPOSITIF ET METHODE DE LIAISON A ETANCHEITE RELATIVE ET CONTROLEE ENTRE UN CONDUIT ET UN TUBE CERAMIQUE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme Professionnel	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
<input checked="" type="checkbox"/> Domicile ou siège	Rue	1 & 4, Avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92 852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 47.52.62.72 N° de télécopie (facultatif) 01 47.52.70.03	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2



Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE 20/03/2003

LIEU 99

N° D'ENREGISTREMENT

0303444

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 @ W / 010801

Vos références pour ce dossier :  
(facultatif)

JPN/MB/ 03/0025

**6 MANDATAIRE** (s'il y a lieu)

Nom

Prénom

Cabinet ou Société

N° de pouvoir permanent et/ou  
de lien contractuel

Adresse

Rue

Code postal et ville

Pays

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

**7 INVENTEUR (S)**

Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques

Les demandeurs et les inventeurs  
sont les mêmes personnes

☐ Oui

☒ Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)

**8 RAPPORT DE RECHERCHE**

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

Établissement immédiat  
ou établissement différé

☒

☐

Paiement échelonné de la redevance  
(en deux versements)

Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt

☐ Oui

☐ Non

**9 RÉDUCTION DU TAUX  
DES REDEVANCES**

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)

☐ Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la  
décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG

Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,  
indiquez le nombre de pages jointes

**10 SIGNATURE DU DEMANDEUR  
OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

Alfred ELMALEH  
Directeur - Propriété Industrielle

VISA DE LA PRÉFECTURE  
OU DE L'INPI

MME BLANCANEUX

5 La présente invention concerne un dispositif de liaison entre une pièce métallique creuse et un tube céramique destiné à être utilisé dans des applications hautes températures, telles que les échangeurs thermiques et les réacteurs fortement exothermiques ou endothermiques utilisés pour la mise en œuvre de réaction telle que, par exemple, les réactions de vapocraquage, de pyrolyse, de  
10 déshydrogénation catalytique, ou de vapo-reformage. Plus particulièrement, l'invention trouve son application dans les réacteurs endothermiques dans lesquels la température est habituellement comprise entre 600 et 1200°C, et où l'un des problèmes à résoudre est de limiter les réactions secondaires conduisant à la formation de goudron et/ou de coke.

15

De nombreux documents décrivent des réacteurs fonctionnant à haute température dans un milieu potentiellement cokant où les effets catalytiques des parois métalliques doivent être évités. De ce point de vue, les matériaux céramiques plus stables sont moins précurseurs de coke. On peut se référer à  
20 l'article "Wall catalysis: a fundamental phenomenon in high-temperature hydrocarbons systems and its influence on the soot formation" (G. PERUGINI & al., Energy and Ceramics – Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Meeting on Modern Ceramics Technologies, Saint-Vincent, Italy, (1979), pp. 1268-1279) qui montre une absence de formation de coke catalytique sur des oxydes céramiques  
25 stables en milieu carburant contenant de l'hydrogène pour des températures supérieures à 1000°K.

De plus, dans les réacteurs de vapocraquage pour lesquels cette invention est particulièrement bien adaptée, l'optimum entre conversion et sélectivité est obtenu en augmentant la quantité de chaleur apportée à la réaction et en  
30 réduisant le temps de séjour du réactif. Ce concept mis en pratique dans les fours dit "millisecondes" utilisé en vapocraquage est aujourd'hui le procédé préféré de

transformation des hydrocarbures saturés en oléfines dans l'industrie pétrochimique. Dans ce contexte, l'utilisation de matériaux céramiques acceptant des températures de fonctionnement plus importantes que les matériaux métalliques est largement rencontrée dans la littérature.

- 5 Le brevet US 6,312,652 décrit l'utilisation de tubes céramiques à double enveloppe pour la production d'éthylène dans des fours de vapocraquage à très court temps de séjour. Dans cette application, les tubes sont disposés verticalement, suspendus à leur partie supérieure dans la zone radiative du four. Dans ce brevet, il n'est fait à aucun moment mention de jonctions entre des
- 10 parties métalliques et des parties céramiques, comme selon notre invention.

- Le document FR 99/15 497, décrit un dispositif de liaison souple entre un tube d'échange de chaleur céramique et une enveloppe métallique comprenant essentiellement un presse étoupe conventionnel pour lier un tube et un soufflet métallique fixé à l'enveloppe. Dans ce dispositif, les moyens de liaisons entre le
- 15 tube céramique et le presse étoupe sont composés d'isolants thermiques poreux. Ce dispositif ne concerne pas une liaison à étanchéité relative et contrôlée.

- Le brevet US-6,454,274 présente un dispositif d'assemblage entre une membrane céramique tubulaire et un tube métallique, ladite membrane céramique étant maintenue par l'effort de friction généré par la compression de joints céramiques
- 20 disposés autour de ladite membrane céramique et à l'intérieur du tube métallique. Dans cette configuration, le dispositif de maintien du tube limite son utilisation à des applications verticales dans le cas de tube de grande longueur et de poids élevé. Les applications visées dans le brevet US-6,454,274 sont des séparations en phase gaz par membrane et non pas le domaine d'application où le réactif
- 25 circulant est cokant.

- Le brevet US 5,133,577 présente un dispositif de liaison pour l'assemblage d'un tube céramique sur un tube métallique sans garniture de joint entre les tubes. Dans cette configuration, le débit de fuite d'un gaz d'étanchéité de l'extérieur vers l'intérieur des tubes ne peut pas être contrôlé.
- 30 D'une façon générale, les dispositifs de liaison, avec ou sans joint céramique décrits dans ces brevets, réalisent une étanchéité relative non contrôlée,

particulièrement gênante en présence de certains gaz comme l'hydrogène qui diffuse très facilement.

La présente invention remédie notamment à ce problème en permettant un confinement total et absolu du réactif au niveau de la liaison, et en réalisant une  
5 étanchéité relative et contrôlée par la coopération d'un premier moyen mécanique d'étanchéité et d'un second moyen dynamique obtenu par un gaz de balayage.

Dans l'ensemble du texte l'expression "tube céramique" est à considérer au sens large et se réfère à tout élément présentant un volume interne, de préférence à  
10 section circulaire, de surface interne et/ou externe plane ou non pour favoriser les échanges thermiques. Un tube céramique pourra être composé d'une série de tubes céramiques élémentaires reliés entre eux par un dispositif selon l'invention.

L'expression "pièce métallique" est à prendre au sens de toute enceinte présentant d'une part une partie creuse communiquant par l'intermédiaire du dispositif selon l'invention avec le volume interne du tube céramique.

15 La pièce métallique dont il est question dans la présente invention peut être un simple tube, une clarinette distribuant une pluralité de tubes métalliques en parallèle, un collecteur, un distributeur, ou toute autre pièce de fonction analogue.

Ainsi, l'invention concerne un dispositif de liaison à étanchéité relative et contrôlée entre un conduit et un tube céramique comprenant :

- 20 - une enceinte cylindrique fixée de façon étanche audit conduit, une extrémité du tube céramique étant disposée à l'intérieur de ladite enceinte,
- des moyens d'étanchéité composés d'au moins deux jeux de garnitures disposés dans l'espace annulaire entre le tube céramique et l'enceinte,
- d'une entretoise intercalée entre les deux jeux,
- 25 - des moyens de compression desdites garnitures,
- des moyens d'injection d'un fluide entre les deux jeux de garnitures d'étanchéité, de façon à appliquer un différentiel de pression déterminé sur chacune des garnitures.

Selon une variante de l'invention, l'extrémité du tube céramique peut être  
30 séparée du conduit par une pièce formant butée, ladite pièce ayant une

résistance à la rupture en compression inférieure à la fois à la résistance du tube céramique et à celle dudit conduit.

Selon une autre variante, ladite enceinte peut comporter une double paroi définissant un espace intérieur dans lequel circule un fluide caloporteur.

- 5 Selon une autre variante de l'invention, ledit espace intérieur peut communiquer avec l'espace entre garnitures.

L'enceinte peut être généralement réalisée en acier réfractaire à haute résistance thermique.

- 10 Le tube céramique peut être généralement réalisé en céramique étanche telle que: Silice-alumine, Mullite, Alumine, Zircon ou carbure de silicium, et préférentiellement en carbure de silicium.

- La pièce de butée peut être composée d'un matériau de type silicate comprimé renforcé par des fibres et avoir une résistance à la rupture en compression inférieure à la plus petite des résistances du tube céramique d'une part, et de  
15 l'enceinte cylindrique ou du conduit d'autre part.

Les garnitures d'étanchéité peuvent être composées de fibres de types silico-alumineuse, alumine, zircon ou graphite. Dans certains cas, les fibres des garnitures peuvent être imprégnées d'un matériau céramique, ou métallique.

- Dans d'autres cas, au moins une des garnitures d'étanchéité peut être composée  
20 de poudre céramique.

Le fluide caloporteur circulant à l'intérieur de l'enceinte cylindrique peut être de la vapeur d'eau.

- Dans certaines applications de l'invention, le conduit peut être un tube identique au tube céramique, l'extrémité de chacun des tubes céramiques étant disposées  
25 dans ladite enceinte et liées à l'enceinte par des moyens d'étanchéité identiques, de façon à former une liaison entre deux tubes céramiques.

L'invention concerne aussi une méthode de contrôle de la liaison étanche du dispositif selon l'invention qui consiste dans les étapes suivantes:

- on mesure la différence de pression entre le réactif présent dans le conduit et  
30 ledit fluide;

- on règle la différence de pression pour maintenir une fuite de balayage vers l'intérieur du tube.

Le dispositif selon l'invention peut s'appliquer plus particulièrement, sans que ces indications constituent une limitation, aux installations de vapocraquage, de  
5 pyrolyse, de déshydrogénation catalytique, ou de vaporeformage.

Dans le cas d'application à une installation de vapocraquage, le réactif peut être à haute température, préférentiellement entre 600 et 1200°C.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit d'exemple de réalisations, nullement limitatifs, illustrés par les figures ci-après annexées,  
10 parmi lesquelles:

- La figure 1 montre une vue en coupe longitudinale du dispositif suivant l'invention.
- La figure 2 montre une vue en coupe longitudinale du dispositif suivant l'invention dans une configuration à double enveloppe permettant, le  
15 refroidissement de l'enceinte par un fluide caloporteur.
- La figure 3 montre schématiquement un réacteur utilisant le dispositif suivant l'invention et le système de contrôle de pression mis en œuvre pour réaliser le balayage dynamique.
- La figure 4 montre une vue en coupe d'une configuration à plusieurs dispositifs  
20 dans une même enceinte de refroidissement, correspondant à plusieurs tubes céramiques.
- La figure 5 montre un exemple d'application du dispositif selon l'invention à un four de vapocraquage.
- La figure 6 montre une vue en coupe du dispositif suivant l'invention dans la  
25 variante d'une liaison entre deux tubes céramiques.

La **figure 1** montre une vue en coupe du dispositif de liaison suivant l'invention entre une pièce métallique de forme tubulaire (1) réalisé généralement en acier réfractaire tel que par exemple Haynes 230, Haynes 214, Incoloy 800, Incoloy  
30 601, Incoloy MA956, ou Kanthal APM, et un tube céramique de section



cylindrique (7) réalisé en céramique étanche tel que, par exemple en Silice-alumine, Mullite, Alumine, Zircone ou carbure de silicium.

Ce dispositif comprend une enceinte métallique cylindrique, ou manchon (5) relié de façon étanche au tube métallique (1) à une de ses extrémités et comportant une bride à l'autre extrémité. L'extrémité d'un tube céramique (7) est disposée dans le manchon (5) en opposition audit tube (1). Une rondelle de butée (2) en silicate et fibre dure est positionnée entre les extrémités des tubes métallique (1) et céramique (7). Une première série de garniture d'étanchéité en fibre céramique (3) est placée dans l'espace annulaire défini par l'intérieur de l'enceinte et l'extérieur du tube céramique, en appui rigide sur la rondelle (2). Une entretoise (4) est intercalée entre la première série de garniture (3) et une deuxième série de garniture (3'). Un anneau de compression formant un second appui rigide (4') complète l'empilage jusqu'à une contre bride métallique (6).

L'enceinte comporte une ouverture d'entrée, par exemple de gaz inerte (8) permettant l'introduction d'un fluide dans l'espace (9) compris entre les deux jeux de garniture (3) et (3'). Pour cela, l'entretoise (4) est ajourée de façon que la circulation du fluide autorise l'application de la pression sur les deux faces des garnitures d'étanchéité (3) et (3').

Dans cette configuration, le tube métallique (1) servant de conduit de communication avec l'intérieur du tube céramique, et le tube céramique (7) sont séparés par une pièce de butée en forme d'anneau (2) de type silicate comprimé renforcé par des fibres tels que par exemple Monalite 1000, Duratec 1000 ou Salü 1000. Le matériau peut présenter un taux de déformation par compression supérieur à celui des matériaux constituant le tube céramique et la pièce métallique. De cette façon, en cas de déplacement relatif entre les tubes, cette butée peut se déformer sans endommagement des tubes. De préférence, la pièce de butée est en matériau dont la résistance à la compression est telle que celle-ci casse avant le tube céramique, et/ou l'enceinte ou le conduit.

L'effort radial des garnitures d'étanchéité sur le tube céramique, nécessaire à la fois au maintien du tube et à l'étanchéité, est obtenu par déformation des garnitures d'étanchéité (3) et (3') sous l'effet d'un effort de compression

longitudinal obtenu par le serrage de la contre bride (6) sur la bride de l'enceinte cylindrique (5). La contre bride (6) s'appuie sur l'anneau de compression (4') présenté ici sous la forme d'une rondelle métallique ou céramique. Ainsi, la première garniture (3) est comprimée longitudinalement entre l'anneau de butée (2) et l'entretoise (4) pour exercer un premier effort de serrage radial sur le tube (7). La garniture (3') est comprimée longitudinalement entre l'entretoise (4) et l'anneau de compression (4') pour exercer un second effort de serrage radial sur le tube (7). La combinaison de ces deux efforts de serrage espacés de la largeur de l'entretoise assure le maintien longitudinal, latéral, et angulaire du tube  
10 céramique.

Les deux jeux de garniture d'étanchéité (3) et (3') sont constituées chacun d'une ou plusieurs garnitures en fibres de types par exemple silico-alumineuse, alumine, zircone ou graphite, avec ou sans imprégnation de particules céramiques ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ...), ou métalliques (Si, Au...).

- 15 Ces moyens d'étanchéité ont une efficacité qui est fonction du taux de compression qui leur est appliqué. Cette efficacité se traduit par un débit de fuite approprié d'un fluide, par exemple un gaz inerte, qui est injecté par l'orifice d'entrée (8) situé sur l'enceinte métallique (5) et débouche dans l'espace annulaire (9) défini entre l'extérieur du tube céramique et l'intérieur de l'enceinte.
- 20 Par la nature et la longueur des garnitures, il est possible d'ajuster, pour un différentiel de pression donné entre les deux faces des garnitures, le débit de fuite le long des garnitures d'étanchéité (3) et (3').

Par le choix de ce différentiel par rapport à la pression environnante, généralement la pression atmosphérique, il est possible d'ajuster pour une nature et un volume donnés de garniture, la répartition des débits de gaz inerte rejoignant le réactif d'une part, et s'écoulant dans l'environnement extérieur d'autre part.

25

Par exemple, pour limiter l'injection de gaz inerte, ou autre fluide, dans le réactif circulant à l'intérieur des tubes, on pourra réguler la pression du gaz inerte en fonction de la pression du réactif pour établir une contre pression juste nécessaire pour que la quantité de fuite de gaz inerte assure le balayage des garnitures

30

d'étanchéité (3) requis pour leur préservation, par exemple vis-à-vis d'un vieillissement accéléré consécutif au cokage.

Compte tenu du fait que les différentiels de pression ne sont pas les mêmes pour chacun des jeux de garnitures, celles-ci peuvent être de nature et/ou de longueur

5 différentes afin de contrôler différemment les fuites externes et les fuites internes.

La **figure 2** montre une vue en coupe d'une variante du dispositif dans le cas où le manchon, ou enceinte, métallique (15) est réalisé avec une double paroi pour permettre la circulation d'un fluide caloporteur assurant le refroidissement de l'ensemble de liaison et d'étanchéité, le fluide circulant dans l'espace interne (19)

10 de la double enveloppe.

Le fluide caloporteur pénètre dans l'enceinte métallique à double enveloppe (15) par l'entrée (20), circule dans l'espace (19) puis est évacué par la sortie (21). Ce fluide peut être le gaz inerte utilisé pour balayer les moyens d'étanchéité (3) et (3') en utilisant dans ce cas le même réseau d'alimentation. Si la nature du fluide est

15 différente, il circule alors dans un réseau indépendant à basse pression et fort débit. Le fluide caloporteur peut être liquide dans certains cas.

Les moyens d'étanchéité et de maintien peuvent être similaires à ceux de la figure 1.

La **figure 3** montre un exemple de configuration de réacteur utilisant le dispositif

20 de la présente invention qui comprend une enceinte externe (31) comprenant une entrée de réactif (32), un distributeur (40), des tubes céramiques (34), des dispositifs de liaison selon l'invention (35), un collecteur (41), une sortie de réactif (33) et des systèmes d'apport d'énergie calorifique (37).

Dans cet exemple, le réactif pénètre dans l'enceinte (31) par l'entrée (32), est

25 réparti dans les différents tubes céramiques (34) par le distributeur métallique (40), circule dans les tubes céramiques, par exemple positionnés horizontalement, et réagit sous l'action de la chaleur apportée par les brûleurs (37) dans le volume interne (42) de l'enceinte (31), puis est évacué vers la sortie (33) par le collecteur métallique (41). Aux extrémités de chaque tube céramique

30 (34), des dispositifs de liaison suivant l'invention relient les tubes céramiques au distributeur (40) et au collecteur (41). Le volume interne de l'enceinte (42) est à

pression atmosphérique et le réactif circulant dans les tubes céramiques est à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Les dispositifs de liaison (35) sont reliés individuellement et collectivement à un réseau d'alimentation de gaz inerte (36) dont la pression d'alimentation est  
5 régulée par une vanne (43). Cette régulation est effectuée par le moyen d'un contrôleur (38) qui agit en fonction de la mesure de la différence de pression (39) entre le réseau d'entrée de gaz inerte (36) et l'entrée du réactif (32). La différence de pression est maintenue positive à une valeur définie initialement en fonction des moyens d'étanchéité mis en place dans les dispositifs de liaison (35) et du  
10 débit de gaz inerte de balayage souhaité. La valeur de ce différentiel de pression est généralement comprise entre 1 millibar et 1 bar, et préférentiellement comprise entre 10 millibars et 500 millibars.

De cette façon, les éventuelles variations de pression du réactif sont prises en compte immédiatement afin de maintenir constant le différentiel de pression en  
15 agissant sur le débit de gaz inerte.

**La figure 4** montre un exemple de configuration de dispositifs de liaison, dans le cas d'un faisceau de tubes céramiques, utilisant le même réseau d'alimentation en gaz inerte et en fluide caloporteur.

Une enceinte métallique (50) comprend une pluralité de dispositifs de liaison à  
20 étanchéité relative et contrôlée (51) suivant l'invention et une pluralité de tubes en céramique (52). Une pièce métallique creuse (53) est reliée à l'enceinte (50) par une pluralité d'orifices (54) sensiblement alignés avec les tubes céramiques (52) de l'enceinte (50). Le réactif pénètre dans la pièce métallique creuse (53) par l'entrée (55), passe par les orifices de forme tubulaire (54) dans les tubes  
25 céramiques (52) fixés par les dispositifs de liaison (51) dans l'enceinte (50).

Le gaz inerte de balayage pénètre dans l'enceinte (50) par l'entrée (56), circule dans le volume creux (57) puis pénètre dans la pluralité de dispositifs de liaison (51) par la pluralité d'orifices (59).

Dans cet exemple, le gaz inerte joue également le rôle de fluide caloporteur.

30 La configuration décrite est un exemple illustratif et de nombreuses configurations non décrites, comportant par exemple une pluralité d'entrées de réactif ou une

pluralité d'entrées de gaz de balayage, peuvent être réalisées sans s'écarter de l'esprit et du champ d'application de la présente invention. Egalement, des entrées de gaz inerte peuvent être séparées des entrées du fluide caloporteur, de façon à permettre l'utilisation de deux fluides différents.

- 5 **La figure 5** montre une application industrielle du dispositif selon l'invention à un four de vapocraquage utilisant une pluralité de dispositifs de liaison à étanchéité contrôlée (76) et (77) connectés à une alimentation commune de gaz inerte (79). Le dispositif selon l'invention permet d'utiliser des tubes en matériau céramique dans la zone de radiation à la place des tubes métalliques utilisés dans les fours
- 10 classiques.

L'exemple choisi est un four de vapocraquage de naphta pour la production d'oléfines. Le gaz inerte dans ce cas est de la vapeur d'eau.

- La charge naphta (70) pénètre dans la zone convective du four (72) en circulant à l'intérieur d'un faisceau convectif (69), se préchauffe par échange de chaleur
- 15 convectif avec les fumées (84), puis se mélange avec la vapeur d'eau (71) introduite dans le faisceau convectif (69) contenant la charge.

- Le mélange de charge et de vapeur d'eau ainsi formé est amené par la conduite (82) jusqu'au distributeur métallique (74) sur lequel les tubes céramiques (80) sont fixés par une pluralité de dispositifs de liaison à étanchéité contrôlée (76)
- 20 selon l'invention, par exemple selon la représentation de la figure 4.

- Le mélange de charge et de vapeur d'eau traverse la zone radiative (73) au travers des tubes céramiques (80), réagit sous l'effet de la chaleur produite par les brûleurs (78), puis est évacué dans le collecteur métallique (75) par une pluralité de dispositifs d'étanchéité (77) suivant l'invention telle que représentée
- 25 figure 4. L'effluent résultant de la réaction de vapocraquage est ensuite refroidi dans les échangeurs (81) reliés au collecteur (75), puis évacué vers une ligne de transfert non représentée ici.

- Le débit de vapeur de balayage (79) est régulé par la vanne (83) pour maintenir une différence de pression positive entre l'entrée de la vapeur de balayage au
- 30 niveau des dispositifs de liaison à étanchéité contrôlée (76) et (77), et l'entrée du mélange naphta/vapeur de dilution dans le distributeur métallique (74).

Cette différence de pression est mesurée par le capteur (85), l'information étant transmise au contrôleur (86) qui commande la vanne (83) de régulation.

De cette façon, on assure le confinement du fluide de procédé grâce aux dispositifs de liaison à étanchéité contrôlée (76) et (77).

- 5 Par exemple pour cette application, on peut dimensionner les dispositifs de liaison à étanchéité contrôlée pour que le débit de vapeur de balayage reste inférieur à 10% du débit de vapeur consommé par le procédé. Pour une pression de procédé de 2 bars, la régulation de la différence de pression à 0,5 bar, correspondant à une pression de vapeur de balayage de 2,5 bars, donne la
- 10 répartition suivante : environ 30% du débit de vapeur de balayage pénètre dans les tubes céramiques (80), et environ 70% de ce même débit fuit dans la chambre radiative du four (73).

Ainsi, le débit de vapeur de balayage introduit dans le procédé par les dispositifs de liaison à étanchéité contrôlée (76) et (77) ne représente qu'environ 3% du

15 débit total de vapeur consommé par le procédé.

Le choix du niveau de surpression de la vapeur de balayage dépend en partie des fluctuations de pression du fluide de procédé. Dans le cas présent, ces fluctuations sont typiquement inférieures à 0,3 bar, les 0,2 bar supplémentaires correspondent à une sécurité, mais pourraient être diminués, ce qui conduirait

20 alors à un débit de fuite plus faible.

De manière générale, le niveau de surpression dans une application sera choisi de manière à conduire à des débits de fuite du gaz de balayage qui représenteront des pourcentages aussi limités que possible par rapport au débit de fluide de procédé.

- 25 Des débits de vapeur de balayage différents entre les dispositifs de liaison (76) d'entrée et de sortie (77) peuvent être nécessaires pour tenir compte des différences de pression et de température en entrée et en sortie des tubes céramiques (80). Dans ce cas, les débits sont régulés séparément.

La **figure 6** montre une vue en coupe du dispositif selon l'invention dans le cas particulier d'une liaison entre deux tubes céramiques (101) et (102).

Ce dispositif comprend une enceinte métallique (114) fermée par brides à ses deux extrémités, comportant deux entrées de gaz inerte (112) et (113) traversant  
5 l'enceinte métallique (114) et débouchant respectivement dans un volume (108) et (109), une garniture silicate et fibre dure (105) positionnée entre les deux tubes (101) et (102), quatre séries de garniture d'étanchéité en fibre céramique (103), (103'), (106) et (106'), deux entretoises permettant la circulation de gaz inerte (104') et (107') et deux anneaux (104) et (107) en appui respectivement sur les  
10 contres brides (110) et (111).

Le serrage des deux contres brides (110) et (111) assurent la compression des garnitures d'étanchéité (103), (103'), (106) et (106') soit entre deux appuis rigides pour les garnitures d'étanchéité (103) et (106'), soit entre un appui rigide et la garniture silicate et fibre dure (105) pour les garnitures d'étanchéité (103') et  
15 (106).

Le dispositif est ainsi composé de deux dispositifs suivant la figure 1 disposés en série, le confinement du procédé contenu dans les tubes (101) et (102) étant assuré par le balayage de gaz inerte au travers des garnitures d'étanchéité (103') et (106).

20 Les tubes céramiques peuvent être disposés préférentiellement verticalement. Dans ce cas, le tube supérieur est en buté sur le tube inférieur par l'intermédiaire de la garniture (105), ce qui est tout à fait acceptable avec des matériaux céramiques comme le carbure de silicium qui présente une très bonne résistance à la compression à froid comme à haute température.

25 Ce dispositif peut comporter une enceinte métallique à double paroi permettant la circulation d'un fluide caloporteur assurant le refroidissement de ladite enceinte. De même, des dispositifs comportant une pluralité de tubes dans une même enceinte comportant elle même une entrée commune ou une pluralité d'entrée de gaz inerte et/ou de fluide caloporteur peuvent être réalisés dans le même esprit  
30 que la présente invention.

**EXEMPLE COMPARATIF:**

Par calculs numériques sur un logiciel de simulation de vapocraquage CRACKSIM développé par le laboratoire de techniques pétrochimiques de l'Université de Gent, on peut comparer l'efficacité d'un four, à technologie  
 5. céramique utilisant la présente invention, avec celle d'un four "millisecondes" classique de type KELLOG. Ces fours utilisent des tubes métallique de 10 mètres de longueur avec des flux de chaleur échangés de l'ordre de 85 kW/m<sup>2</sup>. Dans le cas d'utilisation de tubes céramiques, la technologie selon l'invention permet des  
 10 longueurs de tubes d'environ 4 mètres de longueur dans la section radiative. Bien que plus court, les flux susceptibles d'être échangés sont plus importants du fait de la plus grande stabilité des céramiques à haute température. Les éléments communs aux deux concepts de fours dans le calcul sont les suivants:

- production d'éthylène: 100000 t/an
- vapeur de dilution: 0,6 kg vapeur/kg naphta
- 15 - nature de la charge: en %poids par familles de constituants:
  - Normales paraffines: 37,73
  - Iso paraffines: 35,28
  - Naphtènes: 21,53
  - Aromatiques: 5,37
  - 20 - Oléfines: 0,1

pour une densité à 15°C de 0,6924.

- température d'entrée du naphta dans la zone radiative du four: 600°C
- pression du mélange naphta/vapeur : 2 bars absolu.
- 25 - diamètre intérieur des tubes: 35 mm

Le tableau ci-dessous résume les hypothèses et les résultats pour les deux modes de réalisation:

	Technologie céramique	Technologie métallique
<u>Géométrie</u>		
- longueur des tubes (m)	4	10
- nombre de tubes	560	420
Flux moyen sur les tubes (kW/m <sup>2</sup> )	190	85
Temps de séjour (ms)	84	154
Température de sortie du gaz (°C)	940	920
Composition du gaz (%poids)		
- méthane	13.4	14.7
- éthylène	30.3	30.3
- propylène	15.8	15.0
Sévérité (éthylène/propylène)	0.52	0.5

Ces calculs présentent des résultats intéressants pour le cas de tube céramique avec une somme des produits valorisables (éthylène + propylène) plus importante pour une quantité de méthane, composé peu valorisant, produite plus faible. On peut également ajouter qu'en considérant un prix moyen du propylène compris entre 400 et 450 \$US la tonne, l'augmentation de la sélectivité en propylène de 0,8% représente un gain de plus d'un million de \$ US par an.

L'autre aspect intéressant pour la présente application est la réduction du coke catalytique produit sur les surfaces métalliques. En supposant que les tubes céramiques soient réalisés en carbure de silicium, on peut se reporter à l'article "Anticoking coatings for high temperature petrochemical reactors " (P. Broutin et al., Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 54 (1999), No. 3, pp. 375-385), dans lequel des tests de cokage produit par vapocraquage de n-hexane sur un échantillon d'un alliage typique de tube de four à forte teneur en nickel et chrome, et un échantillon en carbure de silicium de type  $\alpha$ , ont révélés une diminution d'un rapport 4,5 de la production de coke sur le carbure de silicium par rapport à l'alliage métallique. Ce point est très important en terme d'encrassement des tubes de four et par conséquent en terme de durée de fonctionnement entre deux périodes de décokage.

A ce propos, des essais réalisés par la société NOVA et résumés dans l'article "Achieving Longer Furnace Runs at NOVA Chemicals" (A. Apuzzo, L. Benum,

ERTC Petrochemical Conference, Amsterdam, Netherlands (2002)) démontrent l'avantage d'utiliser un matériau peu cokant pour la réalisation des tubes de four de vapocraquage. Le matériau ANK400 qu'ils ont développé permet d'allonger la durée du premier cycle de fonctionnement à 400 jours au lieu des 33 jours obtenus habituellement avec des tubes classiques.

Cette performance décroît sur les cycles suivants pour atteindre 150 jours lors du quatrième cycle. En supposant que le carbure de silicium présente des avantages en terme de surface non-cokante similaires au matériau ANK400, nous pouvons envisager les mêmes types de performances sur le premier cycle. Sur le long terme, comme le carbure de silicium est par nature plus stable qu'un alliage métallique, ses propriétés anti-cokantes devraient être maintenues après décokage. Dans ce cas, et contrairement au matériau ANK400, les performances acquises lors du premier cycle seraient conservées lors des cycles suivants.

Un intérêt supplémentaire lié à la réduction de la formation de coke est la possibilité d'utiliser des tubes de plus faible diamètre sans être confronté à des problèmes de bouchage. Par exemple, avec des tubes de 20 mm de diamètre, le logiciel de simulation CRACKSIM donne les performances suivantes, avec les mêmes hypothèses que dans les cas précédents :

	Technologie céramique (diamètre tube = 20 mm)
<u>Géométrie</u>	
- longueur des tubes (m)	4
- nombre de tubes	915
Flux moyen sur les tubes (kW/m <sup>2</sup> )	190
Temps de séjour (ms)	43
Température de sortie du gaz (°C)	960
Composition du gaz (%poids)	
- méthane	12.3
- éthylène	30.3
- propylène	16.3
Sévérité (éthylène/propylène)	0.54

On constate une augmentation très intéressante de la somme éthylène + propylène (+1,3% de propylène par rapport au cas classique métallique) avec une forte réduction de la quantité de méthane produite (-2,4%). Cette nette

---

amélioration des performances, rendue possible par l'utilisation de matériaux céramiques peu cokant et résistant aux fortes températures, démontre le potentiel de cette nouvelle technologie.

## REVENDEICATIONS

- 5 1. Dispositif de liaison à étanchéité relative et contrôlée entre un conduit (1) et un tube céramique (7) comprenant :
- une enceinte cylindrique (5) fixée de façon étanche audit conduit, une extrémité du tube céramique étant disposée à l'intérieur de ladite enceinte,
  - des moyens d'étanchéité composés d'au moins deux jeux de garnitures (3,
  - 10 3') disposés dans l'espace annulaire entre le tube céramique et l'enceinte,
  - d'une entretoise (4) intercalée entre les deux jeux,
  - des moyens de compression (6) desdites garnitures,
  - des moyens d'injection (8) d'un fluide entre les deux jeux de garnitures d'étanchéité, de façon à appliquer un différentiel de pression déterminé sur
  - 15 chacune des garnitures.
2. Dispositif suivant la revendication 1, dans lequel l'extrémité du tube céramique est séparée du conduit par une pièce formant butée (2).
- 20 3. Dispositif suivant l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite enceinte comporte une double paroi définissant un espace intérieur (19) dans lequel circule un fluide caloporteur.
4. Dispositif suivant la revendication 3 dans lequel ledit espace intérieur
- 25 communique avec l'espace (9) entre garnitures.
5. Dispositif suivant l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'enceinte est réalisée en acier réfractaire à haute résistance thermique.
- 30 6. Dispositif suivant l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le tube céramique est réalisé en céramique étanche telle que: Silice-

alumine, Mullite, Alumine, Zircon ou carbure de silicium, et préférentiellement en carbure de silicium.

5 7. Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 2 à 6, dans lequel la pièce de butée est composée d'un matériau de type silicate comprimé renforcé par des fibres ayant une résistance à la rupture en compression inférieure à celle du tube céramique et à celle de l'enveloppe cylindrique.

10 8. Dispositif suivant l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les garnitures d'étanchéité sont composées de fibres de types silico-alumineuse, alumine, zircon ou graphite.

15 9. Dispositif suivant la revendication 8, dans lequel les fibres des garnitures sont imprégnées d'un matériau céramique, ou métallique.

10. Dispositif suivant l'une des revendications 1 à 7, dans lequel au moins une des garnitures d'étanchéité est composée de poudre céramique.

20 11. Dispositif suivant l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit fluide est de la vapeur d'eau.

25 12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit conduit est un tube identique audit tube céramique, et dans lequel les extrémités de chacun des tubes céramiques sont disposées dans ladite enceinte et liées à l'enceinte par des moyens d'étanchéité identiques.

30 13. Méthode de contrôle de la liaison étanche du dispositif selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle on effectue les étapes suivantes:  
- on mesure la différence de pression entre le réactif présent dans le conduit et ledit fluide,

- on règle la différence de pression pour maintenir une fuite de balayage vers l'intérieur du tube.

5 14. Application du dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 aux installations de vapocraquage, de pyrolyse, de déshydrogénation catalytique, ou de vaporeformage.

10 15. Application du dispositif selon la revendication 14, à une installation de vapocraquage dans lequel le réactif est à haute température, préférentiellement entre 600 et 1200°C.

**FIG.1**

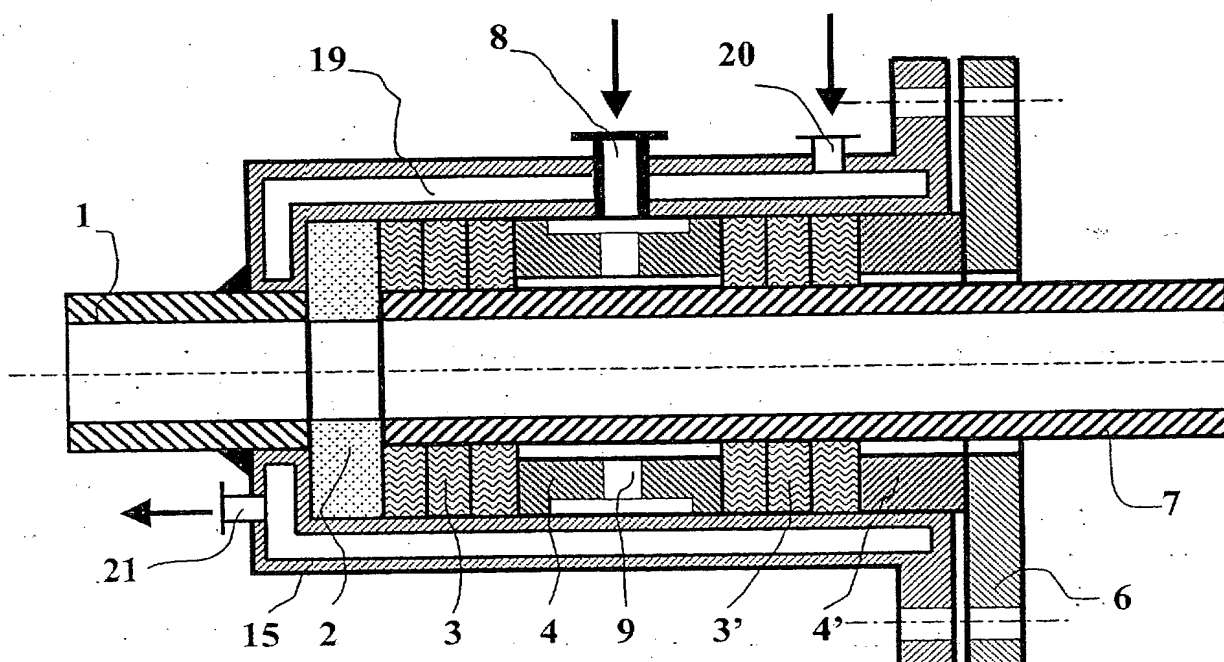


FIG.3

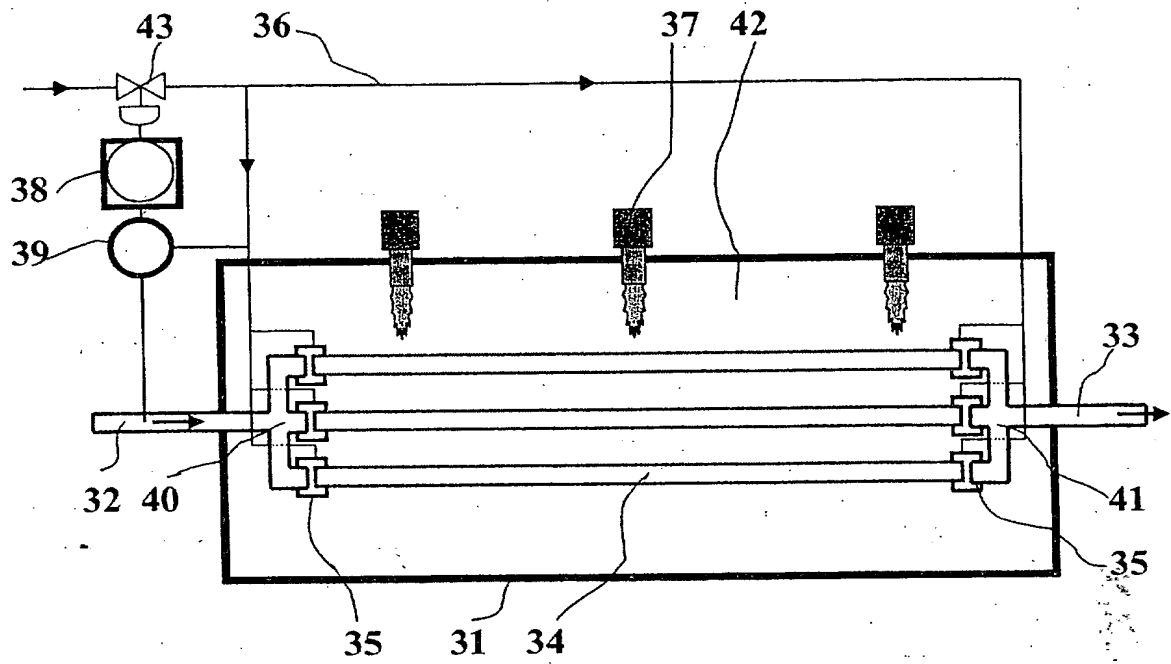
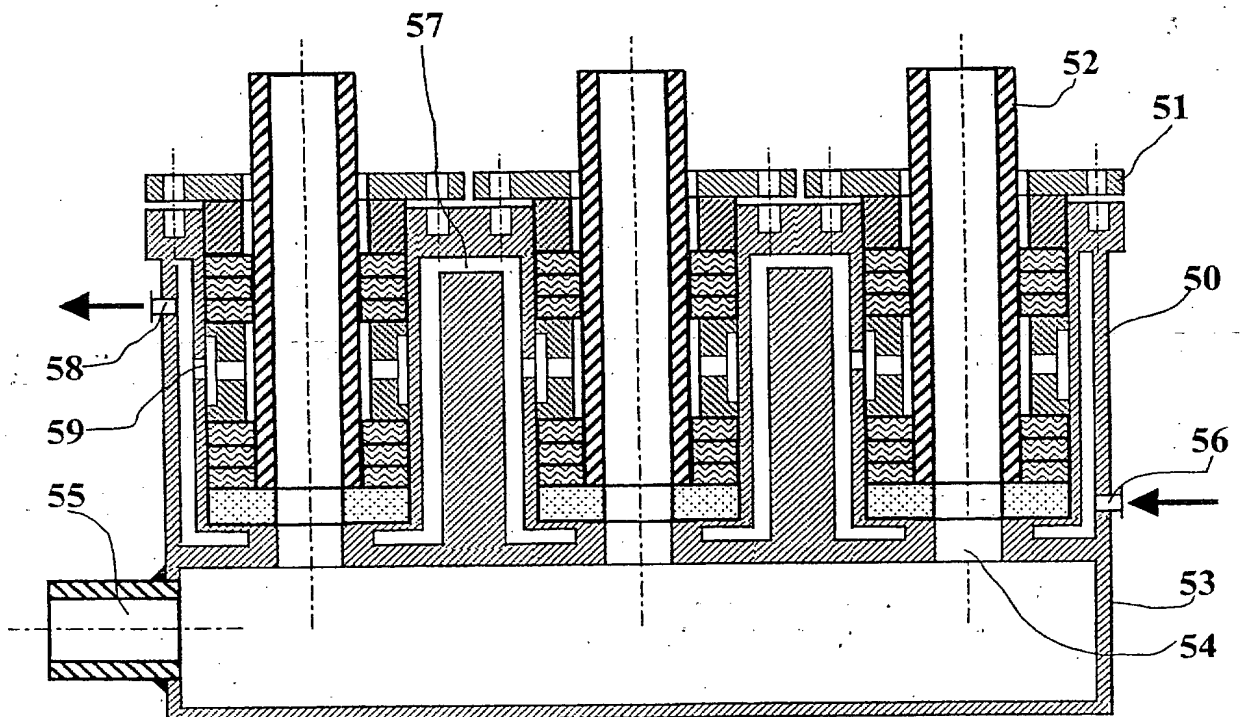


FIG.4



3/4

FIG.5

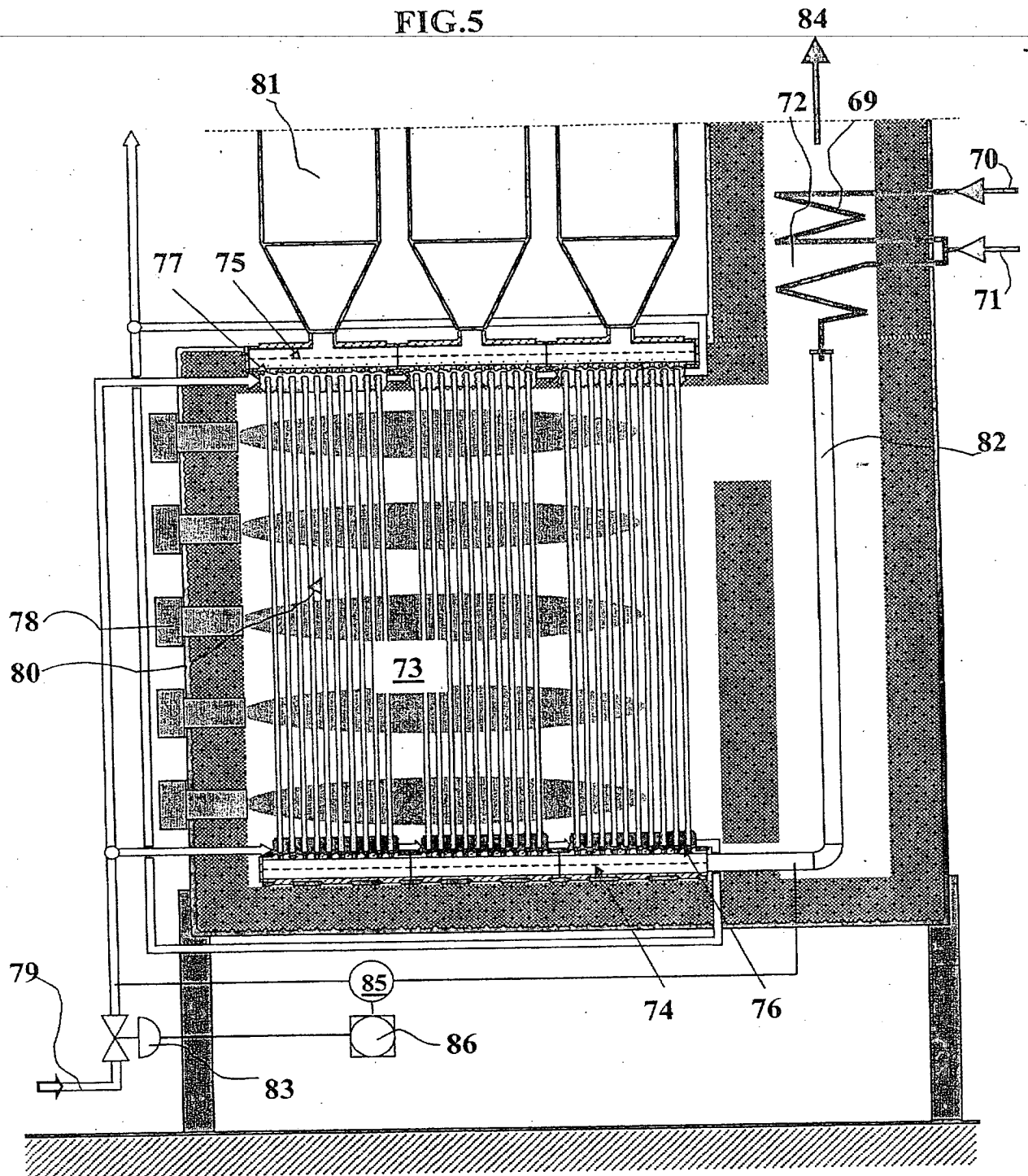
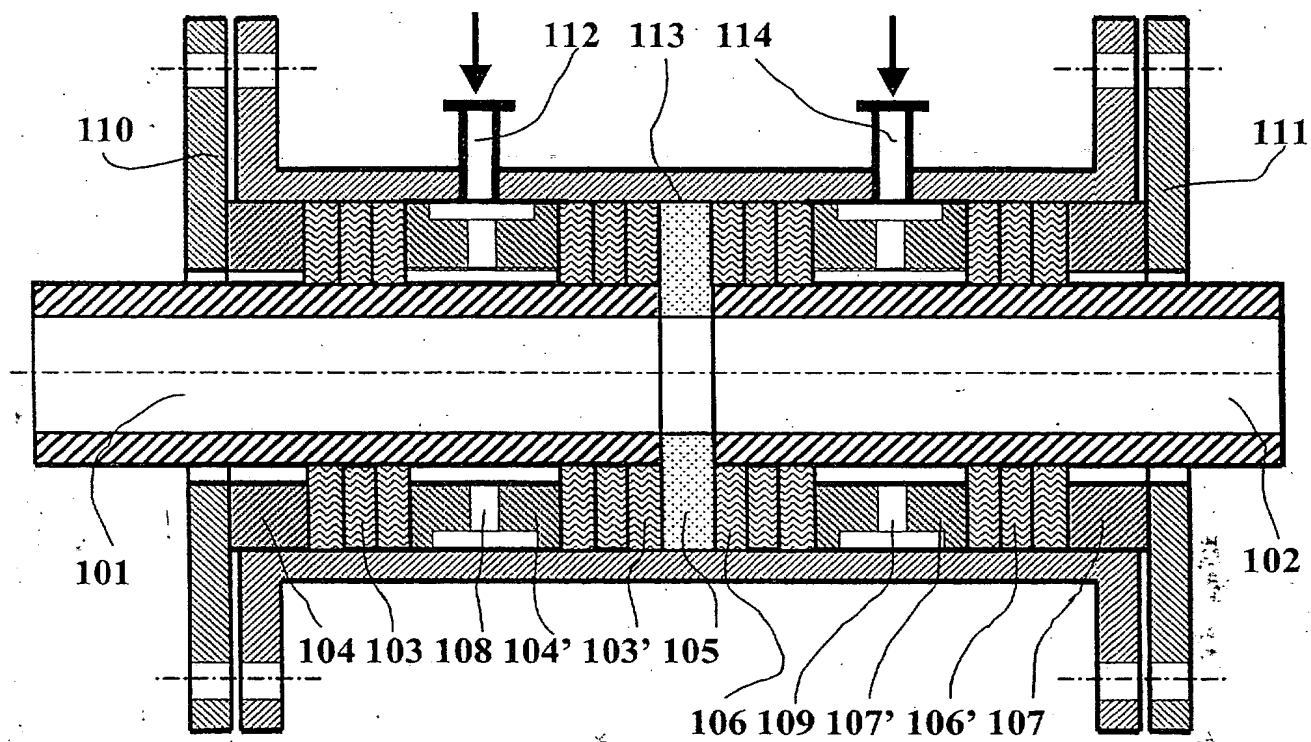


FIG.6



reçue le 14/05/03



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...



(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

Vos références pour ce dossier (facultatif)		JPN/MB / 03/0025
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		12303064
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
DISPOSITIF ET METHODE DE LIAISON A ETANCHEITE RELATIVE ET CONTROLEE ENTRE UN CONDUIT ET UN TUBE CERAMIQUE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	BERTHOLIN
	Prénoms	Stéphane
Adresse	Rue	173 rue du 4 Août
	Code postal et ville	69100 VILLEURBANNE, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	NOUGIER
	Prénoms	Luc
Adresse	Rue	31 Côte de l'Hormet
	Code postal et ville	69110 SAINTE FOY LES LYON, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	COHEN
	Prénoms	Michel
Adresse	Rue	527 boulevard Pierre Delmas
	Code postal et ville	06600 ANTIBES, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		THERMATECH
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
le 18 mars 2003 Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		